

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Федеральное агентство по образованию  
Саратовский государственный технический университет

**С.С.Попова, А.В.Денисов, Г.П. Денисова**

# **ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА. ЛИТИЙ-ИОННЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ ПЛЕНОЧНОЙ КОНСТРУКЦИИ**

Учебное пособие

по физико-химическим методам анализа, общей и неорганической химии, электрохимии и электрохимической технологии для студентов специальностей 240502.65, 240302.65, 550800, 280201.65, 150600.62, а также для магистров, специализирующихся в области теории процессов в ХИТ, направление 240300

Саратов 2009

УДК 543  
ББК 24.4  
П 58

Рецензенты:

Кафедра «Химия и основы экологии»  
ФГОУ ВПО «Саратовский ГАУ им. Н.И. Вавилова»  
(рецензент доц. Яковлева Е.В.)  
Профессор кафедры химии Саратовского государственного  
технического университета, доктор химических наук Шпак И.Е.

Одобрено  
редакционно-издательским советом  
Саратовского государственного технического университета

Попова С.С.

П-58 Химические источники тока. Литий – ионные аккумуляторы  
пленочной конструкции: учеб пособие / С.С.Попова, А.В.Денисов,  
Г.П.Денисова. Саратов: Сарат. гос. техн. ун-т, 2009. 53 с.  
ISBN 978-5-7433

Химические источники тока (ХИТ) находят широкое применение в различных областях народного хозяйства: от товаров бытового назначения до космических аппаратов. При этом многие ХИТ потребляют дорогие и дефицитные цветные металлы, другие содержат токсичные вещества (ртуть, кадмий, свинец). Кроме того, малогабаритные современные устройства требуют использования миниатюрных источников тока с более высокими удельными характеристиками. Этим требованиям в значительной степени удовлетворяют источники тока с литиевым электродом. В настоящее время, в связи с запросами промышленности, особое внимание уделено разработке литиевых источников тока пленочного типа с использованием полимеров. В учебном пособии подробно рассмотрены особенности работы гальванических элементов и аккумуляторов, в том числе пленочного типа. Учебное пособие необходимо для проведения занятий по аналитической химии и физико-химическим методам анализа, неорганической химии и электрохимии, а также для проведения научно – исследовательских работ дипломниками и аспирантами

УДК 543  
ББК 24.4

ISBN 978-5-7433

© Саратовский государственный  
технический университет, 2009  
© Попова С.С., Денисов А.В.,  
Денисова Г.П. 2009

## ВВЕДЕНИЕ

Устройства, преобразующие энергию химической реакции в электрическую, называются гальваническими элементами или химическими источниками тока (ХИТ). Химические источники тока, в которых протекают практически обратимые реакции, называются аккумуляторами. Их можно перезаряжать и использовать многократно.

В любом гальваническом элементе протекает окислительно-восстановительная реакция. В простейшем случае гальванический элемент состоит из двух пластин или стержней, изготовленных из различных металлов и погруженных в раствор электролита. Такая система делает возможным пространственное разделение окислительно-восстановительной реакции: окисление протекает на одном металле, а восстановление - на другом. В результате электроны передаются от восстановителя к окислителю по внешней цепи.

В настоящее время распространены медно-цинковые, железоникелевые, кадмиево-никелевые, свинцовые, серебряно-цинковые и др. аккумуляторы. Они находят применение в различных отраслях народного хозяйства: от бытовой техники до космических аппаратов. Однако многие аккумуляторы содержат токсичные металлы (ртуть, кадмий, свинец, никель), накопление которых в окружающей среде крайне нежелательно, а работать с ними небезопасно.

В современной промышленности имеется спрос на миниатюрные источники тока с высокими удельными характеристиками. Таким требованиям в значительной степени удовлетворяют литиевые источники тока, содержащие литиевый электрод в неводном электролите.

Литиевые аккумуляторы с жидкими растворами электролитов характеризуются высокой удельной энергией, однако имеют небольшой ресурс из-за пассивации лития и образования дендритов, кроме того, они пожаро- и взрывоопасны.

Литиевые источники тока с твердыми электролитами выпускаются значительно меньшими сериями, чем источники с жидкими электролитами. Наиболее распространенными являются элементы системы  $\text{Li} / \text{I}_2$  для кардиостимуляторов.

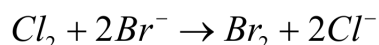
В настоящее время одним из наиболее активно развивающихся направлений в электрохимии является разработка литиевых источников тока с полимерным электролитом. Они обладают следующими достоинствами: возможность придания источнику тока любой формы и размеров, безопасность и удобство в обращении и могут найти применение в электромобилях, микроэлектронике, средствах связи, особенно в сочетании с солнечными батареями, в космической и военной технике.

.

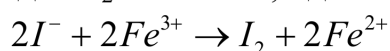
# 1 УСТРОЙСТВО И ПРИНЦИП РАБОТЫ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

## 1.1 Окислительно – восстановительные потенциалы

Изучая различные окислительно-восстановительные процессы, постоянно наблюдаем, что в то время как один окислитель легко окисляет данное вещество или ион, другой окислитель произвести такое окисление не может. Так,  $\text{Cl}_2$  окисляет  $\text{Br}^-$



Железо окислить  $\text{Br}^-$  до  $\text{Br}_2$  не может, однако  $\text{I}^-$  им легко окисляется

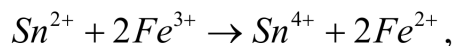


Проявляется неодинаковая «сила», химическая активность различных окислителей и восстановителей. В данном случае  $\text{Cl}_2$  является более сильным окислителем, чем  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{I}^-$  - ионы способные восстанавливать  $\text{Fe}^{3+}$  до  $\text{Fe}^{2+}$ , более сильный восстановитель, чем  $\text{Br}^-$  ионы, которые не могут восстанавливать  $\text{Fe}^{3+}$ .

Если учесть, что роль окислителя заключается в присоединении электронов, а восстановителя в их отдаче, то понятно, что различие в силе окислителя и восстановителя связано со способностью, входящих в их состав атомов или ионов, присоединять или отдавать электроны.

Чем легче атом, ион или молекула теряет электроны, тем более сильным восстановителем он является, чем больше у какого-либо атома, иона или молекулы способность к присоединению электронов, тем больше активность его как окислителя.

Отдельные полуэлементы, из которых состоит гальванический элемент, содержат всегда не только окислитель (восстановитель), но и те вещества, которые из них образуются. Так, в элементе, дающем ток в результате реакции:



в одном из сосудов находится не только  $\text{Sn}^{2+}$ -ионы, но и образующиеся из них  $\text{Sn}^{4+}$ -ионы. Вместе они составляют окислительно-восстановительную пару, например, в данном случае  $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ .

Во всякой окислительно-восстановительной паре различают окисленную форму, образованную элементом в более высокой степени окисления ( $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ), и восстановленную форму, образованную элементом в более низкой степени окисления ( $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ). Окисленная форма каждой окислительно-восстановительной пары является окислителем, восстановительная – восстановителем.

Комбинируя различные окислительно-восстановительные пары, получают гальванические элементы.



Чтобы при измерении ЭДС (электродвижущих сил) этих элементов получить количественную характеристику силы различных окислителей и восстановителей, необходимо отдельные пары комбинировать всегда с одной и той же стандартной парой.

В качестве такой пары принята пара  $2\text{H}^+/\text{H}_2$  при активности  $\text{H}^+$ -ионов = 1 моль/л и давлении газообразного водорода, равном 1 атм. Эта пара **называется стандартным (нормальным) водородным электродом**.

Устройство водородного электрода (Н-электрода).

В стакан помещают раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с концентрацией 1 моль/л. и погружают в него платиновый электрод, покрытый слоем мелкодисперсной платины (платиновой черни). По трубке в раствор пропускают химически чистый водород.

Потенциал стандартного Н-электрода по международному соглашению принят за нуль, подобно тому, как условно принимают за нуль температуру тающего льда.

Комбинируя со стандартным электродом (стакан 1) другую пару, например  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ , находящуюся в стакане 2, в который опущен индикаторный электрод – гладкая платиновая пластина, можно получить гальванический элемент.

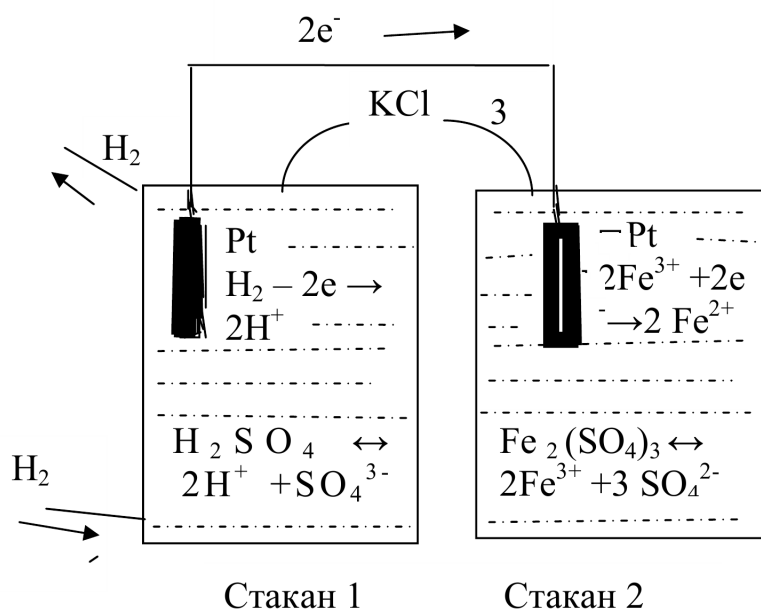
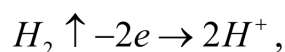


Рис.1. Схема установка для измерения электродного потенциала: слева – водородный электрод, справа – электрод, потенциал которого необходимо измерить.

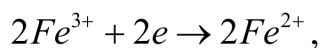
Стаканы 1 и 2 соединяют трубкой 3 (электролитическим ключом) наполненной раствором KCl. Э.ДС полученного электролита можно измерить при помощи потенциометра. Эта ЭДС характеризует потенциал данной пары по условной шкале.

На опыте найдено, что при концентрациях  $Fe^{3+} = Fe^{2+}$  и равных 1 моль/л, потенциал  $E = E^0 = +0,77$  в. Этот потенциал называют стандартным окислительно-восстановительным потенциалом данной пары или «ред.-окс.» потенциалом, от латинского слов окисление.

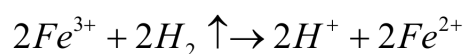
В изображенной на рис.1. схеме прибора роль индифферентного электрода, на котором происходит прием (отдача) электронов от восстановителя к окислителю, играет платиновая пластина, а трубка с KCl является «мостиком» для создания электрического контакта между сосудами. Знак потенциала показывает, что в полученном электролите данная пара играет роль положительного полюса, на котором происходит процесс окисления. В соответствии с этим, поскольку на отрицательном полюсе происходит отдача электронов, а на положительном – присоединение, в электролите должны происходить следующие электрохимические процессы в стакане 1:



в стакане 2:



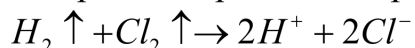
с общим уравнением реакции в цепи:



Если вместо пары  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  со стандартным Н-электродом скомбинировать пару  $Cl_2 \uparrow / 2Cl^-$  (также при активностях  $Cl_2$  и  $Cl^-$ , ( равных 1), найдем, что стандартный ред-окс потенциал ее равен:

$$E_{Cl_2/2Cl^-}^0 = +1,36 \text{ в}$$

Это значит, что в электролите происходит реакция:



(здесь ЭДС электролита 1,36 В, значительно больше чем 0,77 В., поэтому можно заключить, что  $Cl_2$  имеет большую способность к присоединению электронов, т.е. является более сильным окислителем, чем  $Fe^{3+}$ . Но эти числа не только показывают силу окислителей, входящих в состав данных пар, по ним судят о сравнительной силе соответствующих восстановителей, т.е.  $Fe^{2+}$  и  $Cl^-$ .

Действительно, если говорят, что  $Cl_2$  – сильный окислитель, это значит, что атомы его имеют ярко выраженную способность к присоединению электронов, т.е. превращению в  $Cl^-$  -ионы. Но в таком случае  $Cl^-$  должен прочно удерживать электроны, т.е. представлять собой слабый восстановитель.

Итак, по величине стандартных ред-окс потенциалов пар, измеренных по отношению к стандартному водородному электроду (потенциал которого условно принят за нуль) можно судить об окислительной и восстановительной активности, входящих в состав пар окислителя и восстановителя.

Чем больше стандартный ред-окс потенциал данной пары, тем более сильным окислителем является соответствующая окислительная форма и тем более слабым восстановителем – восстановленная форма.

Очевидно, что окислительная форма пары  $2\text{H}^+/\text{H}_2\uparrow$ , т.е.  $\text{H}^+$  -ионы, является еще более слабым окислителем, чем  $\text{Fe}^{3+}$  -ионы, а свободный  $\text{H}_2$  – более энергичным восстановителем, чем  $\text{Fe}^{2+}$  -ионы. Так как для пары  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  стандартный ред-окс потенциал равен:

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76 \text{ в},$$

то ионы  $\text{Zn}^{2+}$  еще более слабый окислитель, а металл.  $\text{Zn}$  – еще более сильный восстановитель, чем соответствующие компоненты пары  $2\text{H}^+/\text{H}_2\uparrow$ .

Равновесные потенциалы пар зависят не только от природы окислителя и восстановителя, но и от их концентрации. Количественная зависимость между значениями равновесного окислительно-восстановительного потенциала  $[E]$  в вольтах и указанным отношением концентраций компонентов ред-окс пары описывается уравнением Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]}, \quad (1)$$

$E^0$  – стандартный ред-окс потенциал данной пары, В;

$[\text{ox}]$  – конц. окисл. формы;

$[\text{red.}]$  – конц. восст. формы;

$R$  – газовая постоянная, равная 8,314 Дж/моль·К;

$T$  – абсолютная температура;

$F$  – число Фарадея, равное 96500 К;

$n$  – число электронов, получаемых при превращении окисленной формы (или восстановленной).

Стандартным ред-окс потенциалом пары является тот потенциал, который имеет пара при условии, что  $[\text{ox}]=[\text{red.}]=1$ . Действительно, в этом случае  $\ln([\text{ox}]/[\text{red.}])=0$  и в формуле (1)  $E=E^0$ .

Если подставить числовые значения констант и от натуральных логарифмов перейти к десятичным, то для температуры 25°C получим:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]} \quad (2)$$

Для пары  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  равновесный ред-окс потенциал можно вычислить по формуле:

$$E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}} = 0,77 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]} \quad (3)$$

Если, например,  $[\text{Fe}^{3+}] = 1$  моль/л, а  $[\text{Fe}^{2+}] = 0,0001$  моль/л, то

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 + \frac{0,059}{1} \lg 10^4 = 1,006 \text{ в}$$

Если в уравнении реакции, происходящей при превращении окислительной формы в восстановленную имеются коэффициенты, не равные единице, они должны входить в уравнение Нернста в качестве показателей степени для соответствующих концентраций. Так, для пары  $\text{Br}_2/2\text{Br}^-$

$$E = E^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{Br}_2]}{[\text{Br}^-]^2} \quad (4)$$

В случае пар, подобных  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$ , где восстановленная форма представляет собой металл, концентрация ее является величиной постоянной и в выражение для  $E$  не входит. Тогда

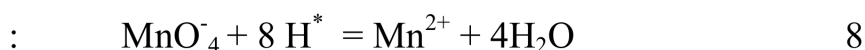
$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E^0 + \frac{0,059}{2} \lg [\text{Zn}^{2+}]$$

Очевидно, что величина  $E^0$  (-0,76 в) равна значению равновесного потенциала, когда  $[\text{Zn}^{2+}] = 1$  моль/л, т.к. только в этом случае  $\lg [\text{Zn}^{2+}] = 0$  и  $E = E^0$ .

Часто реакции протекают с участием сложных ионов в качестве окислителя или восстановителя. Например,  $\text{MnO}_4^-$  восстанавливается до  $\text{Mn}^{2+}$  в кислой среде. Течение окислительно-восстановительного процесса и величина окислительно-восстановительного потенциала соответствующей пары должны зависеть от концентрации  $\text{H}^+$  в растворе.

Концентрация  $\text{H}^+$  входит в числитель дроби, стоящей в уравнении Нернста под знаком логарифма в степени равной коэффициенту при  $\text{H}^+$  в уравнении реакции.

Так, в случае пары  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ :



$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E_0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

Таким образом, изменение концентрации ионов  $\text{H}^+$  особенно сильно влияет на значение окислительно-восстановительного потенциала

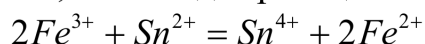
данной пары, а значит, и на окислительную силу  $\text{MnO}_4^-$ , с увеличением pH раствора, эта сила быстро увеличивается.

Стандартный окислительно-восстановительный потенциал данной пара имеет при  $[\text{MnO}_4^-] = [\text{Mn}^{2+}] = [\text{H}^+] = 1$  моль/л, тогда  $E = E_0$ .

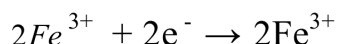
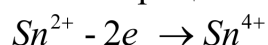
## 1.2. Направление реакций окисления- восстановления

Величины стандартных окислительно-восстановительных потенциалов  $E^0$ , входящие в уравнение Нернста, измерены для большого количества различных пар и собраны в специальные таблицы: «Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы некоторых пар (при 25°C)».

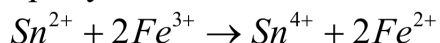
Зная относительную силу различных окислителей и восстановителей, можно предсказать направление реакций между ними. Например, хотят установить, как пойдет реакция:



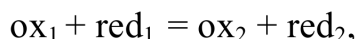
в прямом или обратном направлении. Стандартный потенциал пары  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  (+0,77В) больше, чем пары  $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$  (0,15В). Поэтому, если составить из этих пар гальванический элемент, то отрицательным полюсом оказалась бы пара  $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ , а положительным. – пара  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ . Значит в элементе происходили бы процессы:



и реакция пошла бы в сторону окисления  $\text{Sn}^{2+}$  до  $\text{Sn}^{4+}$



При всяком окислительно-восстановительном процессе из взятых окислителя и восстановителя получаются новые восстановитель и окислитель:



которые являются более слабыми, чем исходные.

Каждый окислитель может окислять только стоящие выше его вещества с меньшими стандартными потенциалами, и наоборот, каждый восстановитель может восстанавливать только стоящие ниже его вещества с большими стандартными потенциалами.

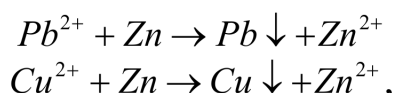
Возрастание значений стандартных окислительно-восстановительных потенциалов соответствует возрастанию силы окислителей и уменьшению силы восстановителей. В таблице стандартных окислительно-восстановительных потенциалов самые сильные окислители находятся в конце таблицы, а наиболее сильные восстановители – в начале. Например, сильнейшим из окислителей является  $\text{F}_2$ , которому отвечает наибольшее значение  $E^0$  (+2,87 В), очень

сильным озон  $O_3$  (2,07 В), персульфат аммония (+2,0 В), перекись  $H_2O_2$  (1,77 В),  $KMnO_4$  в кислой среде (1,51В).

К наиболее сильным восстановителям относятся щелочные и щелочноземельные металлы, а также  $Mg$ ,  $Al$ ,  $Zn$ ,  $S^{2-}$  и т.д.

Примеры применения таблицы стандартных окислительно-восстановительных потенциалов:

1. Из таблицы следует, что  $Zn$  ( $E^0 \approx -0,76$  В) является более сильным восстановителем, чем  $Pb$  ( $E^0 \approx -0,13$  В) или  $Cu$  ( $E^0 \approx 0,34$  В). Следовательно, при действии на растворы солей свинца или меди металлическим цинком должны протекать реакции:



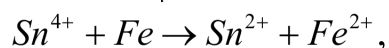
поскольку при этих реакциях за счет действия более сильного.  $Zn$  получаем. более слабые восстановители ( $Pb$  и  $Cu$ ). Наоборот,  $Pb$  и  $Cu$  не могут восстанавливать.  $Zn^{2+}$  до  $Zn$ . Если все металлы расположить в ряд по возрастающим значениям стандартных ред.-окс. потенциалов соответствующих пар, то образуется ряд напряжений или ряд активностей металлов:

**Li, K, Ba, Ca, Na, Sr, Mg, Al, Mn, Zn.**

2. Действие всякого окислителя направлено в первую очередь на наиболее сильный из присутствующих в растворе восстановителей. Действие всякого восстановителя направлено в первую очередь на наиболее сильный окислитель.

Из всех возможных при данных условиях окислительно-восстановительных процессов в первую очередь протекает тот, который отвечает наибольшей. разности стандартных. ред.-окс. потенциалов.

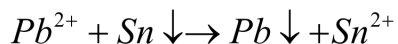
Если подействовать на  $SnCl_4$  металлическим  $Fe$ , пойдет реакция



а не реакция восстановления  $Sn^{4+}$  до металлического олова, т.к. последней реакции отвечает меньшая разность потенциалов  $[+0,01 - (-0,44)] = +0,45$  в, чем реакции восстановления до  $Sn^{2+}$   $[+0,15 - (-0,44)] = +0,59$  в.

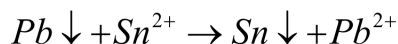
Однако, пользуясь таблицей, не следует забывать, что приведенные потенциалы являются стандартными, т.е. относятся к определенным концентрациям ( $[Ox] = [red]$ ) и меняются с их изменением. Результатом этого может быть изменение направления реакции на прямо противоположное.

Пример. Судя по величинам  $E^0$  для пар  $Sn^{2+}/Sn$  (-0,14 В) и  $Pb^{2+}/Pb$  (-0,13В), металлическое. олово должно восстанавливать  $Pb^{2+}$ :



Если же концентрацию. ионов  $Pb^{2+}$  уменьшить до 0,01 моль/л то, как легко вычислить по уравнению Нернста, равновесный окислительно-

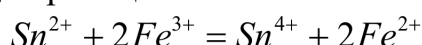
восстановительный. потенциал пары  $Pb^{2+}/Pb$  понизится до -0,16В и станет меньше, чем для пары  $Sn^{2+}/Sn$  (-0,14 в). Поэтому направление реакции должно измениться на противоположное:



### 1.3.Равновесие при окислительно-восстановительных процессах

Возможность изменять направление окислительно-восстановительных реакций на противоположное является следствием обратимости этих реакций. Константу равновесия можно вычислить, зная стандартные. ред.-окс. потенциалы обеих пар.

Сделаем расчет для реакции:



Константа равновесия равна:

$$K = \frac{[Sn^{4+}] \cdot [Fe^{2+}]^2}{[Sn^{2+}] \cdot [Fe^{3+}]^2} \quad (5)$$

Напишем выражения для потенциалов пар  $Sn^{4+}/Sn^{2+}$  и  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$

$$E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} = E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[Sn^{4+}]}{[Sn^{2+}]}$$

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[Fe^{3+}]^2}{[Fe^{2+}]^2}$$

Из этих уравнений следует, что по мере увеличения концентраций.  $Sn^{4+}$  и  $Fe^{2+}$  и уменьшения. концентраций.  $Sn^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  в процессе реакции равновесный. потенциал первой пары, который сначала был меньше, должен постепенно увеличиваться, а равновесный потенциал 2-ой пары – уменьшаться. В конце концов потенциалы сравниваются.

Но, как известно, переход электронов возможен только при наличии разности потенциалов и должен прекратиться при ее исчезновении. Следовательно, при  $E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$  установится равновесие. Заменяя, получим:

$$E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} = E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[Sn^{4+}]}{[Sn^{2+}]}$$

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[Fe^{3+}]^2}{[Fe^{2+}]^2}$$

Откуда

$$\frac{0,059}{2} \lg \frac{[Sn^{4+}]}{[Sn^{2+}]} - \frac{0,059}{2} \lg \frac{[Fe^{3+}]^2}{[Fe^{2+}]^2} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 - E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}^0,$$

вынесем  $\frac{0,059}{2}$  за скобки и заменим сумму логарифмов на логарифм произведения:

$$\lg \frac{[Sn^{4+}] \cdot [Fe^{3+}]^2}{[Sn^{2+}] \cdot [Fe^{2+}]^2} = \frac{(E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 - E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}^0) \cdot 2}{0,059}$$

Так как выражение под знаком логарифма представляет собой константу равновесия рассматриваемой реакции, можно написать

$$\lg K = \frac{(E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 - E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}^0) \cdot 2}{0,059} = \frac{(0,77 - 0,15) \cdot 2}{0,059} \cong 21 \quad K \approx 10^{21}$$

Найденный результат показывает, что произведение концентраций продуктов реакции в состоянии равновесия в  $10^{21}$  раз превышает произведение концентраций непрореагировавших исходных веществ. Это значит, что реакция действительно идет в сторону образования  $Sn^{4+}$  и  $Fe^{2+}$  из  $Sn^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ . В общем виде связь между  $K_{равн.}$  и величинами  $E^0$  может быть представлена уравнением:

$$\lg K = \frac{(E_1^0 - E_{11}^0) \cdot n}{0,059} \quad (6)$$

Здесь  $E_1^0$  и  $E_{11}^0$  - стандартные ред.-окс. потенциалы пар, соответствующие взятым окислителю ( $E_1^0$ ) и восстановителю ( $E_{11}^0$ ). Если  $E_1^0 > E_{11}^0$ , то  $\lg K > 0$  и  $K > 1$ . Реакция действительно идет в данном направлении и, если разность  $E_1^0 - E_{11}^0$  велика, дойдет практически до конца.

Наоборот, если  $E_1^0 < E_{11}^0$ , то  $K$  будет малой величиной. Равновесие сильно смещено влево, реакция должна идти в противоположном направлении.

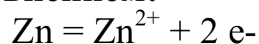
## 2. НАИБОЛЕЕ РАСПРОСТРАНЕННЫЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ И АККУМУЛЯТОРЫ

### 2.1 Элемент Якоби-Даниэля

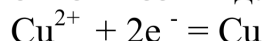
Элемент Якоби-Даниэля состоит из медной пластины, погруженной в раствор сульфата меди, и цинковой пластины, погруженной в раствор сульфата цинка. Оба раствора соприкасаются друг с другом, но для предупреждения смешивания они разделены пористой перегородкой.



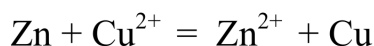
При работе элемента, т.е. при замкнутой цепи, цинк окисляется: на поверхности его соприкосновения с раствором атомы цинка превращаются в ионы и, гидратируясь, переходят в раствор. Высвобождающиеся при этом электроны движутся по внешней цепи к медному электроду. Вся совокупность этих процессов выражается электрохимическим уравнением:



На медном электроде протекает восстановление ионов меди. Электроны, приходящие сюда от цинкового электрода, соединяются с выходящими из раствора дегидратирующимися ионами меди; образуются атомы меди, выделяющиеся в виде металла. Соответствующее электрохимическое уравнение имеет вид:



Суммарное уравнение реакции получается сложением двух полуреакций:



Таким образом, при работе гальванического элемента электроны от восстановителя переходят к окислителю по внешней цепи, на электродах идут электрохимические процессы, в растворе наблюдается направленное движение ионов.

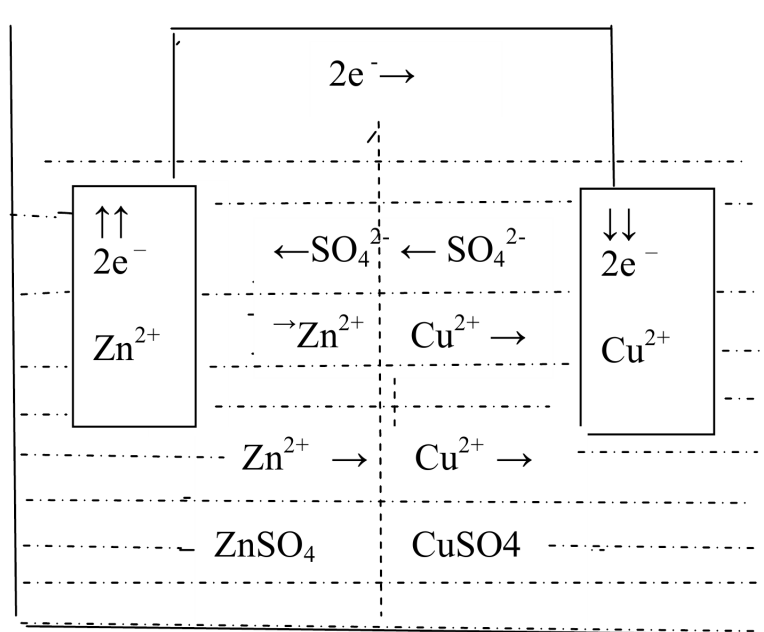


Рис.2 Схема медно-цинкового гальванического элемента

Направленное движение ионов в растворе обусловлено протекающими у электродов электрохимическими процессами. У цинкового электрода ионы выходят в раствор, создавая в нем избыточный положительный заряд, а у медного электрода раствор, наоборот, все время обедняется катионами, и раствор заряжается отрицательно. В результате создается электрическое поле, в котором катионы, находящиеся в растворе

(  $\text{Zn}^{2+}$  ,  $\text{Cu}^{2+}$  ), движутся от цинкового электрода к медному, а анионы  $\text{SO}_4^{2-}$  – в обратном направлении. В итоге жидкость у электродов остается электронейтральной.

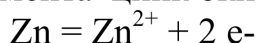
Для определения ЭДС элемента следует из потенциала более положительного электрода (катода) вычесть потенциал более отрицательного электрода (анода):

$$E = E^0_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} - E^0_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}} = + 0,34 - (- 0,76) = 1,1 \text{ В}$$

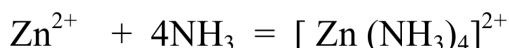
## 2.2 Марганцово-цинковый элемент

Марганцово-цинковые элементы получили широкое распространение. Имеется несколько разновидностей элементов данной системы, но в основе их действия лежит одна и та же реакция между цинком и диоксидом марганца. Один электрод цинковый, другой состоит из двуокиси марганца  $\text{MnO}_2$ . Оба электрода находятся в растворе хлорида [марганца.

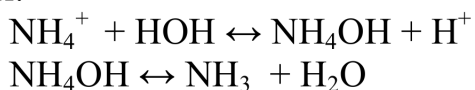
При работе элемента цинк окисляется:



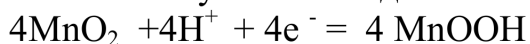
Часть образующихся ионов цинка связывается молекулами аммиака в комплексный ион:



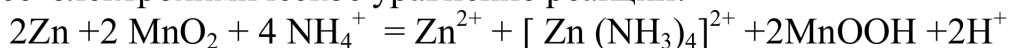
Молекулы аммиака образуются в растворе вследствие гидролиза катиона аммония:



Электроны, получающиеся при окислении цинка, по внешней цепи переходят к диоксиду марганца, который при этом восстанавливается. В результате восстановления  $\text{MnO}_2$  получается смесь нескольких продуктов. В наибольшем количестве получается соединение  $\text{MnOOH}$ :



Общее электрохимическое уравнение реакции:



Марганцово-цинковые элементы не содержат в себе раствора в обычном понимании этого слова. Необходимый для их работы раствор в одних элементах имеет консистенцию пасты, а в других им пропитан пористый картон, помещенный между электродами. Поэтому эти гальванические элементы носят условное название сухих элементов. Марганцово-цинковые элементы широко применяются в качестве источников электропитания установок связи, различных измерительных приборов, карманных фонарей и т.д.

### 2.3. Воздушно - цинковый элемент

Отрицательным электродом является цинк, а активным веществом положительного электрода служит кислород воздуха (поры электрода, изготовленного из смеси активного угля с графитом, заполнены воздухом). Кислород диффундирует к поверхности раздела электрод – раствор. В качестве электролита применяют растворы NaOH или  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

При работе такого элемента в нем протекает окислительно-восстановительная реакция, которая в случае щелочного электролита выражается уравнением:



### 2.4 Кадмиево-никелевые и железо-никелевые аккумуляторы

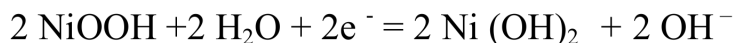
Кадмиево-никелевые (КН) и железо-никелевые (ЖН) аккумуляторы весьма сходны между собой, различаются только по материалу пластин отрицательного электрода (в аккумуляторах КН они кадмиевые, в аккумуляторах ЖН – железные). Наиболее широкое применение получили аккумуляторы КН.

Щелочные аккумуляторы выпускаются в основном с ламельными электродами. В них активные массы заключены в *ламели* - плоские коробочки с отверстиями. Активная масса положительных пластин заряженного аккумулятора в основном состоит из гидратированного оксида никеля (111)  $\text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  или  $\text{NiOOH}$ . Кроме того, в ней содержится графит, добавляемый для увеличения электрической проводимости. Активная масса отрицательных пластин в аккумуляторах КН состоит из смеси губчатого кадмия с порошком железа, в аккумуляторах ЖН – из порошка восстановленного железа. Электролитом служит раствор гидроксида калия, содержащий небольшое количество гидроксида лития.

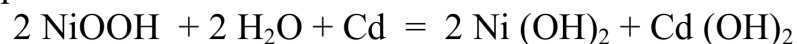
При работе аккумулятора КН кадмий окисляется:



а  $\text{NiOOH}$  – восстанавливается:

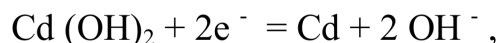


Во внешней цепи происходит перенос электронов от кадмиевого электрода к никелевому. Суммарную электрохимическую реакцию можно выразить уравнением:

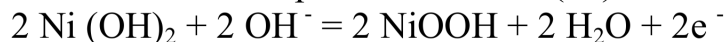


ЭДС заряженного аккумулятора КН  $\approx 1,4$  В. По мере работы аккумулятора напряжение на его зажимах падает. Когда оно станет ниже 1В, аккумулятор заряжают.

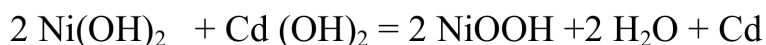
При зарядке аккумулятора электрохимические процессы на его электродах обращаются. На кадмиевом электроде происходит восстановление металла:



а на никелевом – окисление гидроксида никеля (11)



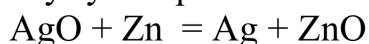
Суммарная реакция при зарядке обратна реакции, протекающей при разрядке:



## 2.5 Серебряно - цинковые аккумуляторы

В серебряно-цинковых аккумуляторах, обладающих хорошими электрическими характеристиками и имеющих малую массу и объем, электродами служат оксиды серебра  $\text{Ag}_2\text{O}$  и  $\text{AgO}$  (катод) и губчатый цинк (анод), электролитом раствор  $\text{KOH}$ .

При работе аккумулятора цинк окисляется, превращаясь в  $\text{ZnO}$  и  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , а оксид серебра восстанавливается до металла. Суммарную реакцию при разрядке аккумулятора можно выразить уравнением:

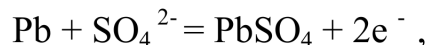


ЭДС заряженного серебряно-цинкового аккумулятора приблизительно равна 1,85 В. При снижении напряжения до 1,25 В аккумулятор заряжают. При этом процессы на электродах «обращаются», цинк восстанавливается, серебро окисляется – вновь образуются вещества, необходимые для работы аккумулятора.

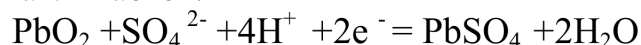
## 2.6. Свинцовые аккумуляторы

Свинцовый аккумулятор состоит из решетчатых свинцовых пластин, одни из которых заполнены диоксидом свинца, а другие - металлическим губчатым свинцом. Пластины погружены в 35-40% раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; при этой концентрации удельная электрическая проводимость раствора серной кислоты максимальна.

При *разряде* аккумулятора в нем протекает реакция, в ходе которой металлический свинец окисляется:



а диоксид свинца восстанавливается:



Электроны, отдаваемые атомами металлического свинца при окислении, принимаются ионами свинца при восстановлении: электроны передаются от одного электрода к другому по внешней цепи.

Таким образом, металлический свинец служит в свинцовом аккумуляторе анодом и заряжен отрицательно, а диоксид свинца служит катодом и заряжен положительно.

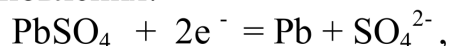
В растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при работе аккумулятора происходит перенос ионов: ионы  $\text{SO}_4^{2-}$  движутся к аноду, а ионы  $\text{H}^+$  - к катоду. Направление этого движения обусловлено электрическим полем, возникающим в результате протекания электродных процессов: у анода расходятся анионы, а у катода – катионы. В итоге раствор остается электронейтральным.

Суммарное уравнение реакции, протекающей в свинцовом аккумуляторе при его работе:



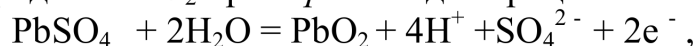
ЭДС заряженного свинцового аккумулятора равна приблизительно 2 В. По мере разряда аккумулятора материалы его катода и анода и серная кислота расходуются. При этом напряжение на зажимах аккумулятора падает. Когда оно становится меньше значения, допускаемого условиями эксплуатации, аккумулятор вновь заряжают.

Для *зарядки* аккумулятор подключают к внешнему источнику тока (плюсом к плюсу, минусом к минусу). При этом ток протекает через аккумулятор в направлении, обратном тому, в котором он проходит при *разряде* аккумулятора. В результате этого электрохимические процессы на электродах «обращаются». На свинцовом электроде теперь проходит процесс восстановления:



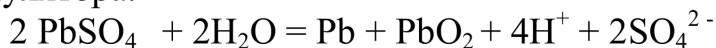
т.е. этот электрод становится катодом.

На электроде из  $\text{PbO}_2$  при *зарядке* идет процесс окисления:



следовательно, этот электрод является теперь анодом. Ионы в растворе движутся в направлениях обратных тем, в которых они перемещались при работе аккумулятора.

Суммарное уравнение реакции, протекающей при *зарядке* аккумулятора:



При *зарядке* аккумулятора в нем вновь получают вещества, необходимые для его работы.

## 2.7 Литиевые аккумуляторы

В течение последних 30-40 лет были разработаны и внедрены в производство новые химические источники тока, анодом которых служат литий или сплавы с высоким содержанием лития. В настоящее время литиевые источники тока (ЛИТ) находят все более широкое применение в связи с возрастающей ролью автономной энергетики в различных областях

техники, таких как электроника, радиотехника, производство медицинских приборов, космическая техника.

Основными преимуществами литиевых элементов с неводными электролитами по сравнению с традиционными источниками тока являются:

- весьма малый саморазряд (меньше 1% в год), стабильность электрических характеристик во времени и устойчивость к длительному хранению (до 10 лет и более);

- высокая удельная энергия;
- высокое напряжение разряда (до 3,5 В);
- широкий диапазон рабочих температур ( $-70^{\circ}\text{C} \div +150^{\circ}\text{C}$ );
- стабильность разрядного напряжения;
- экономическая целесообразность применения за счет снижения затрат на обслуживание и замену источников питания для систем автономного электрообслуживания;

- более высокая экологическая безопасность по сравнению с традиционными источниками тока, содержащими ртуть, кадмий, свинец.

Анод большинства ЛИТ – литий высокой чистоты. Кроме чистого лития используются сплавы лития с металлами и неметаллами. В литий-ионных аккумуляторах нет электродов из металлического лития и его сплавов. Литий внедрен в материал анодной массы, образует соединение внедрения. В процессе разряда происходит деинтеркаляция лития, перенос ионов лития  $\text{Li}^+$  к положительному электроду и интеркаляция его в активное вещество катода. При разряде происходит обратный процесс.

Наиболее распространенным материалом матрицы для отрицательного электрода литиевых аккумуляторов является углерод, в частности графитированный углерод. В последнее время предложено большое число других электродов.

В литиевых источниках тока используются жидкие, твердые, гелеобразные электролиты и электролиты — расплавы. Наиболее распространены литиевые источники тока с жидкими электролитами. Основными компонентами многих жидких электролитов для ЛИТ служат апротонные дипольные растворители: пропиленкарбонат (ПК), диметоксиэтан (ДМЭ), диметилформамид (ДМФ) и т.д.

Литиевые аккумуляторы с жидкими растворами электролитов характеризуются высокой удельной энергией, однако имеют небольшой ресурс из-за пассивации лития и образования дендритов, кроме того, они пожаро- и взрывоопасны.

. Сочетание полимерного компонента с графитом дает возможность реализовать реакцию электрохимического внедрения для производства электрической энергии без разрушения кристаллической решетки, что обеспечивает диффузионный механизм реакции и более высокую обратимость электрода. Слоистые соединения графита (ССГ) типа  $\text{C}_8\text{CrO}_3$

показали себя эффективными катодными материалами в литиевых аккумуляторах системы  $\text{LiAl} / \text{LiClO}_4 / \text{ССГ}$  с апротонным органическим растворителем. Было установлено, что электрохимическое поведение ССГ определяется кинетикой обратимого внедрения катионов лития в межплоскостные пространства ССГ. Однако природа взаимодействий в пленочных полимерных структурах, наполненных ССГ, практически не изучена. Отсутствуют данные о кинетике и механизме переноса ионов лития в таких системах.

### **3. ЛИТИЙ - ИОННЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ ПЛЕНОЧНОЙ КОНСТРУКЦИИ**

Использование твердого электролита преследует две основные цели: обеспечение невыливаемости жидкости в любом пространственном положении (или при воздействии механических нагрузок) и возможность создания очень тонких гибких элементов с большой рабочей поверхностью электродов, то есть возможность заметного увеличения удельной разрядной мощности на единицу объема или единицу массы источника. В настоящее время для получения твердых электролитов широко используются композиции на основе полимеров. При этом между полимером и наполнителем могут возникать различные структурные композиции, изучение которых позволит создавать материалы с заранее заданными электрохимическими характеристиками.

#### **3. 1. Пленочные электролиты для литиевых аккумуляторов на полимерной основе**

Одним из наиболее тонких и чувствительных методов изучения электрохимических характеристик ЛИТ является метод электропроводности. В самом деле: механизм проводимости, тип и концентрация носителей (особенно в области собственной проводимости) определяются условиями их генерации, которые, в свою очередь, зависят от характера химической связи между атомами в кристалле, от её прочности, от типа структуры твердой фазы и многих других факторов.

Известно, что с понижением температуры перехода полимера в аморфное состояние его удельная электропроводность возрастает. Поэтому ведется целенаправленный поиск мало ориентированных полимерных структур, обеспечивающих высокую удельную электропроводность твердотельного пленочного литиевого аккумулятора (ЛА).

Важную роль играет изучение электрических свойств твердых веществ, содержащих полимер, для оценки концентрации и поведения примесей. Если в металлах примеси несколько снижают электропроводность (за счёт увеличения рассеяния носителей тока и,

следовательно, снижения их подвижности), то в полупроводниках ничтожные количества примеси (порядка  $10^{-5}$ — $10^{-7}$  ат.%) резко увеличивают электропроводность. Именно благодаря успехам в изучении полупроводниковых материалов стало возможным получение сверхчистых веществ, без которых немислимо развитие ряда современных областей техники (полупроводниковой электроники, атомной энергетики и др.).

Как показывает обширный экспериментальный материал, вещество будет обладать полупроводниковыми свойствами, если в данном состоянии обеспечиваются условия образования насыщенных парноэлектронных связей хотя бы у одного из компонентов (у анионообразователя).

Чаще всего граница электрод-электролит представляет собой гетерофазную систему, когда по обе стороны границы находятся материалы с различной шириной запрещенной зоны, что затрудняет перемещение зарядов, и необходима оптимизация структуры композиции.

К полимерам, которые могут быть использованы для создания полимерных электролитов, предъявляются особые требования:

- полимеры должны содержать гетероатомы с высокой электронной плотностью, которые обеспечивали бы образование достаточно прочных комплексов с ионами соли;
- полимеры должны быть достаточно аморфными, чтобы обеспечить свободное перемещение ионов;
- полимеры должны быть гибкоцепными, чтобы также облегчить передвижение ионов.

Полимерные электролиты (ПЭ) для литиевых источников тока должны сочетать в себе свойства высокой проводимости, механической прочности, химической и электрохимической стабильности в широкой области рабочих потенциалов перезаряжаемых источников тока.

Было предложено использовать в качестве твердого электролита для литиевых аккумуляторов комплексное соединение соли лития и полимера (полиэтиленоксида). Проводимость такой комплексной системы ПЭО- LiSCN при комнатной температуре составляет  $10^{-8}$  См·см<sup>-1</sup>.

Однако, такие аккумуляторы могут работать только при температурах выше 60°C, так как лишь при этих условиях проводимость электролита становится приемлемой для практических целей. Тем не менее интерес к таким электролитам очень велик и работы, связанные с поиском новых электролитов, продолжаются.

Твердые полимерные электролиты, с одной стороны, должны обеспечивать ионную проводимость, а с другой, - быть пространственно стабильными, т.е. сохранять форму твердого тела. Современные ТПЭ удовлетворяют этим требованиям.

Можно выделить два больших класса полимерных электролитов с проводимостью выше  $10^{-5}$  См·см<sup>-1</sup>. Первый класс составляют ТПЭ «без



растворителей». Ко второму классу относятся ТПЭ «с растворителем», которые содержат кроме полимера и соли лития жидкий растворитель полимера, называемый пластификатором. Полимерные матричные структуры в этих двух классах могут различаться.

### 3.1.1 Твердые электролиты состава полимер – соль лития

По сравнению с жидкими электролитами полимерные электролитные комплексы имеют относительно низкую ионную проводимость. Для комплексов с солями лития удельная электрическая проводимость при  $100^{\circ}\text{C}$ , например,  $\approx 2 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ . Однако при температурах ниже температуры кристаллизации в результате перехода комплексов в более упорядоченную структуру, их удельная электропроводность резко снижается до  $8 \cdot 10^{-8} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ . Исследования методом ЯМР показали, что электропроводность в основном обеспечивается аморфными областями полимерного электролита.

Твердые электролиты на основе кристаллических полимеров имеют низкую проводимость, а на основе аморфных – более высокую. Таким образом, увеличить проводимость ТПЭ можно, уменьшив кристалличность путем изменения его структуры.

Полимерные электролиты содержат, как правило, следующие координационные группы:

оксоланы ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O}-$ );  
азооксоланы ( $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-$ );  
тиоалканы ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-$ );  
сложные эфиры ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OCO}-$ )

Например, ПЭО ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O}-$ )<sub>n</sub> может образовывать полимерные электролиты с солями щелочных и щелочно-земельных металлов. Известно также о существовании различных комплексов ПЭО с другими солями лития:  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiB}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiSCN}$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiN}\{\text{CF}_3\text{SO}_2\}_2$ .

В ряде работ было указано на хорошую сольватирующую способность ПЭО для иона  $\text{Li}^+$  и ионов других металлов. Меняя позицию атома кислорода в цепи, можно варьировать сольватирующую способность и температурные переходы в полимерах такого типа.

Для повышения механической прочности электролита на основе ПЭО и соли лития предложено вводить в его состав неорганические добавки в виде тонкоизмельченных порошков  $\text{Al}_2\text{O}_3$  или  $\text{NaAlO}_2$ .

Такие добавки, во-первых, препятствуют кристаллизации полимера, а во-вторых, обладают водопоглощающими свойствами, что позволяет уменьшить пассивацию литиевого электрода. Ионная проводимость электролита состава  $(\text{ПЭО})_8\text{LiClO}_4$  при комнатной температуре равна  $10^{-5} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ , состава  $(\text{ПЭО})_8\text{LiClO}_4 + 10 \text{ масс \% LiAlO}_2$  —  $10^{-4} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ .

Предложено модифицировать полимерный электролит на основе ПЭО и  $\text{LiBF}_4$  тонкодисперсным порошком  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с размерами частиц  $\sim 10$  мкм и  $1,3 \cdot 10^{-2}$  мкм. Проводимость таких ТПЭ была на порядок выше, чем при модифицировании только частицами размером 10 мкм

При введении  $\text{LiAlO}_2$  в полимерный электролит на основе ПЭО и  $\text{LiN}\{\text{CF}_2\text{SO}_2\}_2$  значительно уменьшается степень кристалличности и повышается стабильность границы раздела фаз Li / электролит.

Влияние структуры полимера на ионную проводимость и термические свойства ТПЭ рассмотрено в работе на примере комплексов  $\text{LiClO}_4$  с рядом алифатических полиэфиров (ПЭФ), полученных взаимодействием полиэтиленгликоля (ПЭГ) и диацилхлорида  $(\text{ClOC}[\text{CH}_2]_n\text{COCl})$ . Состав этих комплексов можно выразить общей формулой  $\text{ПЭФ}_{(m,n)}$ , где  $m$  – число этиленоксидных групп, а  $n$  – число метиленовых групп. В отличие от системы ПЭО- $\text{LiClO}_4$ , степень кристалличности которой составляет 0,4, системы  $\text{ПЭФ}_{(m,n)} - \text{LiClO}_4$  полностью аморфны, их ионная проводимость изменяется в пределах от  $2,5 \cdot 10^{-5}$  до  $4,1 \cdot 10^{-5}$  См·см $^{-1}$ .

Известно, что полиэтиленоксид  $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O}-)_n$  образует твердотельные комплексы с солями щелочных металлов, но они метастабильны относительно лития и размягчаются с образованием пассивирующего слоя на поверхности электрода. Этот слой, хотя и создает дополнительное электрическое сопротивление, но способен пропускать ионы лития. Кроме того, вследствие высокой вязкости проникновение полимерного электролита через поры пассивирующего слоя вглубь к поверхности электрода, в отличие от жидких электролитов, затруднено.

Механизм электропроводности в полимерных электролитах недостаточно изучен. Образование комплексов предполагает сильное взаимодействие между катионом соли и сольватированной макромолекулой полимера, содержащей сильнополярные группы (ион-дипольное взаимодействие). Поскольку полимер не может сопровождать ион, движущийся в направлении к катоду, расположение анионов в структуре комплекса играет важную роль при перемещении катионов.

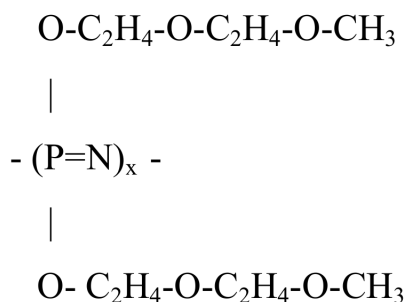
Установлено, что чем ниже температура перехода полимера в аморфное состояние, тем выше его удельная электропроводность, поэтому в настоящее время ведется целенаправленный поиск полимерных структур, менее кристаллических, чем полиэтиленоксид. К сожалению, исследование полиэтиленоксида, N-замещенного этиленимина, полиэтиленсульфида не дало обнадеживающих результатов: все они имеют низкую удельную электропроводность/

Одним из способов уменьшения кристалличности является уменьшение молярной массы, но это сопровождается снижением механической прочности.

Найден способ соединять короткие сегменты полимерной цепи, не повышая их кристалличности. Например, для связывания звеньев полиэтиленгликоля используют уретановую группировку, получают сетчатые полимеры с трифункциональным уретаном.. Удельная электропроводность таких композиций при температуре выше 60<sup>0</sup>С ниже, чем у полиэтиленоксида, при меньших температурах выше, чем у полиэтиленоксида (при комнатной температуре в 1000 раз).

Поиск новых полимерных структур позволил установить, что комплексный электролит на основе 2-(2 метоксиэтоксиэтокси) полифосфазена (МЭЭФ) имеют удельную электропроводность по ионам лития более высокую, чем на основе полиэтиленоксида. Химическая

структура МЭЭФ содержит  $\begin{array}{c} \backslash \\ - (P=N) - \\ / \end{array}$  мостики, связывающие оксоуглеводородные цепи:



Смесь МЭЭФ с LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> при мольном отношении полимерных звеньев к катионам лития (4:1) имеет удельную электропроводность  $\approx 7 \cdot 10^{-4}$  См•см<sup>-1</sup> (при 100<sup>0</sup>С), что приблизительно на 1,5 порядка выше по сравнению с удельной электропроводностью комплекса полиэтиленоксид / LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>. Большим преимуществом МЭЭФ является достаточно высокая эластичность после введения солей металлов, что открывает перспективы для создания тонкопленочных структур ЛИТ любой конфигурации. Однако пластическая текучесть может привести к коротким замыканиям. Поэтому ведутся работы по модифицированию комплексных полимерных электролитов на основе полиэтиленоксида путем добавки третьего компонента, предварительно обработанного литием. При 100<sup>0</sup>С удельная электропроводность электролита состава LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> (0,25 полиэтиленоксида + 0,75 обработанного литием полиэтиленгликоля) достигает 10<sup>-3</sup> См•см<sup>-1</sup> и снижается при 25<sup>0</sup>С до  $1,14 \cdot 10^{-5}$  См•см<sup>-1</sup>. Число переноса для электролита этого состава 0,5, «окно» стабильности 5 В. При этом электролит обладает хорошей совместимостью по отношению к соли лития.

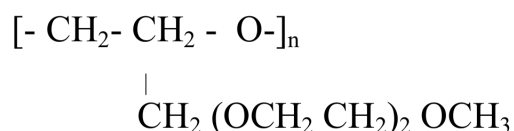
Комплексы МЭЭФ с солями лития имеют низкую стабильность. Предложено вводить в такой электролит добавку LiAlCl<sub>4</sub>, с помощью которого удалось получить пленки МЭЭФ-(LiAlCl<sub>4</sub>)<sub>n</sub>. Механические

свойства пространственно нестабильных комплексных систем МЭЭФ-солей лития существенно улучшаются при образовании комплексов с такими полимерами, как полиэтиленоксид, полиэтиленгликольдиакрилат, поливинилпирролидон, полипропиленоксид.

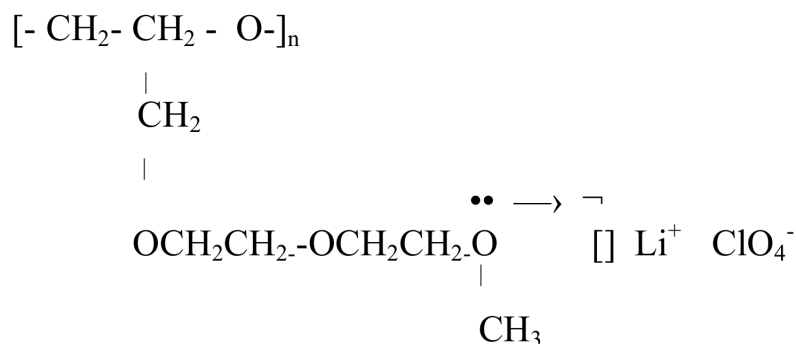
. Электролит состава 55масс.% МЭЭФ.+45% ПЭО-[LiN{CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>}<sub>2</sub>]<sub>0,13</sub> при комнатной температуре имеет проводимость 6,7·10<sup>-5</sup>См·см<sup>-1</sup>. Такие электролиты стабильны вплоть до 4,5 В. Ресурс ячейки Li /TiS<sub>2</sub> с данными электролитами превышает 200 зарядно-разрядных циклов.

Японскими учеными синтезирован электролитный комплекс полиэтиленоксид – привитой полиметилметакрилат с литиевой солью, удельная электропроводность которого при 30<sup>0</sup>С достигает 10<sup>-4</sup> См·см<sup>-1</sup>.

Чтобы уменьшить кристалличность, предложено синтезировать гребенчато-разветвленные полимерные структуры, содержащие короткие цепи ПЭО, прикрепленные к основной цепи. Примером может служить поли[2-(2-метокси)этокси]этилглицидиловый эфир.

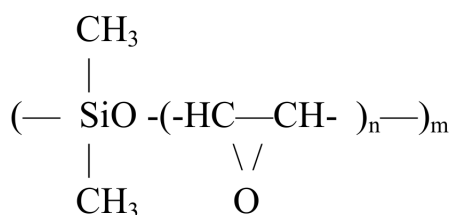


Комплекс этого аморфного полимера с LiClO<sub>4</sub>



при комнатной температуре имеет проводимость порядка 10<sup>-5</sup> См·см<sup>-1</sup>.

В процессе поиска аморфных полимеров были созданы материалы с высокоподвижным неорганическим скелетом на основе полисилоксанов (-Si- R<sub>2</sub>O-)n. Примерами силоксановых полимеров является поли(диметилсилоксанолигоэтиленоксид):



Недостаток силоксановых полимеров – чувствительность связей « Si-O-C» к гидролизу и структурная деградация во времени. Одно из решений проблемы - синтез сополимера со стабильной «Si – C» связью, который удалось осуществить путем прививки ПЭО к полисилоксанам. Электролиты на основе такого полимера при комнатной температуре имеют проводимость  $10^{-5} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ .

Понижение кристалличности может быть достигнуто путем сшивки полимеров. Была осуществлена перекрестная сшивка ПЭО с уретаном или циклосилоксаном. Такие сетчатые полимеры обладают относительно высокой проводимостью  $1.5 \cdot 10^{-5} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$  и хорошей механической прочностью.

Исследованы полимерные электролиты, полученные на основе полиэтиленгликоля (ПЭГ), содержащего  $\text{LiCF}_3\text{SO}_2$  или  $\text{LiN}\{\text{CF}_3\text{SO}_2\}_2$ . В элементах с ТПЭ, содержащих  $\text{LiN}\{\text{CF}_3\text{SO}_2\}_2$ , проводимость  $10^{-4} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ , необходимая для практического применения, достигается только при температуре  $60^\circ \text{C}$ .

Предложен новый способ приготовления ТПЭ растворением полимеров с высокой температурой стеклования в расплаве  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ . Для исследованных полимеров проводимость, однако, не превышала  $10^{-6} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ .

Методами импедансной и инфракрасной спектроскопии изучены свойства полимерных электролитов полидиметакрилата (ПДМ)-полиэтиленгликоля (ПЭГ) –  $\text{LiX}$  ( $\text{X} = \text{ClO}_4^-$ ;  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ;  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$ ;  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3^-$ ). Установлено, что большей растворимостью в ПДМ обладает  $\text{LiClO}_4$ , в то же время степень диссоциации его меньше, чем степень диссоциации гептафторпропансульфоната лития. Изотермы электропроводности всех изученных систем проходят через максимум, положение которого зависит от температуры и природы аниона. Наибольшей электропроводностью обладают комплексы ПДМ-ПЭГ –  $\text{LiClO}_4$  при концентрации соли  $C = 0,415$  моль/л. Температурные зависимости проводимости в широком интервале описываются уравнением теории свободного объема. Из анализа экспериментальных данных сделано заключение, что анион не принимает активного участия в межмолекулярном взаимодействии соль-полимер.

Исследована также система: сополимер акрилонитрила ( $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CN}$ ) и бутадиена ( $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$ ) - гексафторарсенат лития.  $\text{LiAsF}_6$ . Показано, что при относительно низкой молекулярной массе полимера полиэлектролит обладает высокой электропроводностью ( $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ ), но относительно невысокой механической прочностью. Электропроводность значительно снижается при увеличении молекулярной массы ( $5 \cdot 10^{-7} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ ).

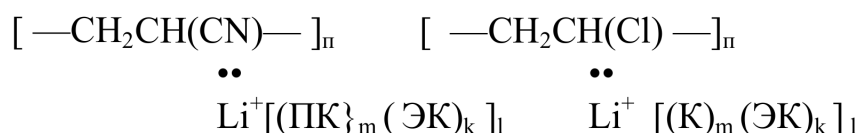
Более высокой электропроводностью, как правило, обладают пластифицированные полимерные электролиты.

### 3.1.2. Пластифицированные полимерные электролиты

В отличие от твердых полимерных электролитов (ТПЭ) состава полимер–соль лития, пластифицированные полимерные электролиты содержат органический растворитель, удерживаемый в набухшей полимерной матрице, и имеют каучукоподобную консистенцию. Они могут быть получены добавлением к ТПЭ обычного состава (полимер – соль лития) пластификаторов – полярных апротонных растворителей с высокой температурой кипения и высокой диэлектрической константой. К таким растворителям относятся: этиленкарбонат (ЭК), пропиленкарбонат (ПК), бутиролактон (БЛ), диметилформамид (ДМФА) и т.д. Проводимость полимерных гель-электролитов (ПГЭ) зависит от содержания растворителя, его вязкости и диэлектрических свойств.

Полярные растворители с низкой вязкостью, например ДМФА, БЛ, значительно увеличивают проводимость ионов лития. Энергия активации проводимости сильно уменьшается с увеличением мольного соотношения растворителя и соли лития. По существу, ионы лития движутся в жидком электролите, удерживаемом полимерной матрицей. Поэтому для получения ПГЭ с приемлемой проводимостью можно вводить втрое меньшее количество диметилформамида по сравнению с более вязким полипропиленкарбонатом.

Предложена структура ПГЭ, в которой литий образует комплекс как с полимерной сеткой, так и с растворителем. Вероятная структура электролитов на основе полиакрилонитрила ПАН и поливинилхлорида ПВХ в смеси растворителей (ПК / ЭК) может быть изображена так:



Важным преимуществом полимерных гель-электролитов, по сравнению с твердыми полимерными электролитами, является высокая ионная проводимость при комнатной температуре, приближающаяся к проводимости жидких электролитов. Однако при практическом использовании ПГЭ необходимо учитывать и другие характеристики: способность удерживать электролит, механическую прочность и проводимость в широком температурном интервале. Для многих ПГЭ характерна потеря растворителя в результате утечек и испарения и, как следствие, рост сопротивления ячейки и набухание контакта между электролитом и электродами. Важным параметром, характеризующим способность ПГЭ удерживать растворитель, является сродство между полимерной матрицей и растворителем. При низких значениях сродства

между полимером и растворителем в ПГЭ может произойти микрофазное разделение на преимущественно полимерную и обогащенную растворителем фазы, а это может привести к повышению механической прочности в результате образования полимерного каркаса.

Сравнение свойств ПГЭ, содержащих в качестве полимерной составляющей:

поливинилиденфторид (ПВДФ), —  $[-(-\text{CH}_2\text{CF}_2)-]_n$ ;

сополимер поливинилиденфторида с гексафторпропиленом (ГФП)  
 $[-\text{CF}_2-\text{CF}-]_n$ ;

полиакрилонитрил (ПАН) —  $[-\text{CH}_2-\text{CH}-]_g$   
 $\begin{array}{c} | \\ \text{CF}_3 \\ | \\ \text{CN} \end{array}$

и полиметилметакрилат (ПММА) —  $[-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{OCH}_2-)]_n$

позволило выявить следующие особенности. Скорость потери растворителя возрастала в ряду ПММА << ПАН << ПВДФ – ГФП << ПВДФ в соответствии с уменьшением сродства растворителя к полимеру и уменьшением степени кристалличности.

. ПГЭ на основе химически сшитого полиэтиленоксида (ПЭО) и солей  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  пластифицировали пропиленкарбонатом и бутиролактоном и сравнивали ионную проводимость с проводимостью жидких электролитов без полимера. Несмотря на то, что степень диссоциации солей в ПГЭ была выше, значения проводимости оказались ниже вследствие специфического захвата катионов лития полимерной матрицей

Известна также следующая методика: растворяли  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  в полиэтиленгликольдиметиловом эфире (ПЭГДМЭ) и добавляли  $\text{LiAlO}_2$ , затем этот раствор перемешивали с полиэтиленоксидом (ПЭО) и добавляли жидкий электролит. В приготовленных композициях меняли количество жидкого компонента. Измерения импеданса показали, что композиция состава (масс.%) 13,6 ПЭО + 77,3 раствора  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  в ПЭГДМЭ + 9,1  $\text{LiAlO}_2$  (!) и 18,2 ПЭО + 54,5 раствора  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  в ПЭГДМЭ + 9,1  $\text{LiAlO}_2$  (2) проявляли максимальную стабильность к литиевому электроду и имели высокую ионную проводимость  $0,09 \cdot 10^{-3} \text{См} \cdot \text{см}^{-1}$  и  $2 \cdot 10^{-3} \text{См} \cdot \text{см}^{-1}$

Главным недостатком при использовании пропиленкарбоната и олигомерных эфиров в качестве пластификаторов является низкая стабильность готовых пленок. Предложены пластификация поперечносшитых полимерных сеток, содержащих звено  $(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-)$  и

пластификация полимеров, которые не содержат этих звеньев, но не растворяются или плохо растворяются в пластификаторах. Проблему растворимости химически сшитого полиэтиленоксида в пропиленкарбонате можно решить, используя первый подход.

В настоящее время широко изучены полимерные мембраны на основе поливинилиденфторида  $[(-\text{CH}_2\text{CF}_2)-]_n$ , полиакрилонитрила  $[-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CN})-]_n$ , полиметилметакрилата -  $[-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-]_n$ , поливинилхлорида  $[\{-\text{CH}_2-\text{CHCl}\}_n-]$ , содержащие в своем составе растворы литиевых солей в апротонных растворителях.

Методами импедансной спектроскопии был проведен сравнительный анализ электрохимических свойств полимерного электролита на основе поливинилхлорида (ПВХ) и его хлорированного производного Х-ПВХ. Установлено, что ПЭ на основе Х-ПВХ обладает высокой электропроводностью и меньшей реакционной активностью по отношению к литиевому аноду. Эта особенность позволила разработать на их основе прототипы литиевых аккумуляторов с рабочими разрядными напряжениями 3,8 – 2,8 В.

Известен полимерный электролит на основе полигетероанилина для использования в литиевых источниках тока. Найдено оптимальное соотношение полимера и раствора соли лития в органическом пластификаторе. Проведено комплексное исследование проводящих свойств гель-полимерного электролита, установлена возможность обратимого циклирования литиевого электрода в контакте с разработанным гель-полимерным электролитом, а также проведены испытания литиевых аккумуляторов с предлагаемым электролитом.

### 3.1.3. Способы оптимизации свойств электролитов

Кроме вышеуказанных компонентов в состав электролитов могут входить модифицирующие добавки. Они вводятся для расширения комплекса эксплуатационных свойств как полимерного электролита (обеспечения высокой проводимости, термической стабильности и т.д.), так и литиевого источника тока на его основе (повышения эффективности циклирования литиевого анода, формирования на поверхности электродов стабильных в процессе циклирования пассивирующих пленок с оптимальной морфологией и т.д.).

Исследованы литиевые источники тока с электролитами – комплексами полиэтиленоксида и  $\text{LiClO}_4$ , с катодом из полипропилена  $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-]_n$ , полидитиенотиофена  $[-\text{S}-\text{C}_4\text{H}_4-\text{S}-]_n$ , полипиррола  $[-\text{C}_4\text{H}_4-\text{NH}-]_n$ .

Использование полипиррола, смешанного с полиэтиленоксидом, при совместном растворении в водном растворе  $\text{LiClO}_4$  при температуре 25°C,



в качестве катода в литиевых источниках тока с полиэтиленоксидным электролитом позволяет в 5 раз увеличить кулоновскую емкость. Величина теоретической удельной энергии такого катода, в интервале 3,1-2,2 В, достигает 152 Вт • ч/кг, экспериментально зафиксированная удельная энергия 55 Вт • ч/кг. Отмечена высокая скорость саморазряда ХИТ описанного выше образца.

Установлено, что эластичность полимерного электролита в аккумуляторе системы Li/ПЭО-LiClO<sub>4</sub>/Li<sub>1+x</sub>V<sub>3</sub>O<sub>8</sub> способствует улучшению поверхностного контакта электролита с электродами. Однако плотность тока на границе мала и КПД не превышает 60-70% от теоретических значений. Рассмотрены возможности улучшения контакта за счет использования двойной пленки, когда пленка полимерного электролита и пленка композитного катода соединены вместе путем либо лития, либо горячего прессования. Более высокий ток обмена и большая электрическая емкость отмечены в первом случае, более высокий КПД – во втором.

Одной из основных проблем, связанных с использованием полиэтиленоксидных электролитов, является то, что этот комплекс обладает удовлетворительной электропроводностью при повышенных температурах (при 100°C  $\sigma = 10^{-5}$  См/см). При более низких температурах происходит стеклование электролита и удельная электропроводность резко падает. По этой причине основные усилия ученых направлены на увеличение электропроводности твердых электролитов при более низких температурах.

Предложено использовать в качестве электролита в ЛИТ комплекс ПЭО и соли LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>. Установлено, что причиной отказа аккумулятора является его геометрическая неадекватность. Во время циклирования расширение катода составляет 8%. Сделано предположение, что расширение литиевого электрода возможно за счет дендритообразования.

Потенциодинамическими методами установлено, что ток обмена в системе Li/(ПЭО)<sub>9</sub>LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>/Li<sub>1+x</sub>V<sub>3</sub>O<sub>8</sub> составляет 0,45  $\mu$  А/см<sup>2</sup>. Фарадеевский КПД из-за явления пассивации зависит от скорости развертки – снижение ее от 20 до 5 мВ/с приводит к уменьшению степени восстановления лития от 85 до 30%. Отмечено, что катод Li<sub>1+x</sub>V<sub>3</sub>O<sub>8</sub> обладает достаточно хорошей перезаряжаемостью в (ПЭО)<sub>9</sub>LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> только при температуре 100°C.

Исследование влияния гидратации и дегидратации на электропроводность твердого электролита на основе полиэтиленоксида и NiBr<sub>2</sub>, показало, что в результате гидратации твердого электролита образуется 2 типа связанной воды: слабосвязанная удаляется при температурах до 80°C, прочно связанная – при 130–140°C. Предполагается, что прочно связанная вода присутствует в виде комплекса (ПЭО)<sub>8</sub>NiBr • 6H<sub>2</sub>O. Электропроводность электролита сильно зависит от степени гидратации, увеличиваясь на 8–10 порядков в ходе увлажнения.

Определено, что электропроводность модифицированных пленок (дополнительное увлажнение, сушка, прогрев до 140° С) выше, чем у свежеприготовленных.

Одним из направлений улучшения характеристик твердых полимерных электролитов пленочного типа является увеличение механической прочности и улучшение гибкости пленок.

Предложен метод изготовления твердых и гибких электролитов: перемешивают тонкодисперсные порошки тефлона и неорганических солей до образования тестообразной массы с последующим формированием тонких пленок, толщиной до 0,1 мм и меньше. В качестве неорганических солей могут быть использованы соли: XY (для X-Li, Na, K, Rb, Cs, а в качестве Y – Cl, Br, I, P), Li<sub>14</sub>ZnGe<sub>4</sub>O<sub>16</sub>, Na<sub>12</sub>Al<sub>11</sub>O<sub>17</sub>, LiN и др. В частности, ХИТ изготавливают смешиванием порошков 90% LiAlClO<sub>4</sub> и 10 масс.% тефлона, осажденного ацетоном из водной тефлоновой эмульсии. После операции смешивания прессование производят в атмосфере аргона, помещая тестообразную массу между двумя пластмассовыми листами толщиной до 1 мм. Затем на обе стороны наносят катод и анод. Полученную композицию помещают между двумя пластмассовыми листами и прессуют до достижения толщины менее 0,01 мм.

Предложено также использовать в качестве твердого полимерного электролита в литиевых ХИТ плазменный полимер. Сверхтонкие «плазменные» мембраны, полученные полимеризацией октометилциклотетрасилоксана в условиях тлеющего разряда, смешивают с перхлоратом лития. При этом толщина пленок твердого электролита достигает 1 мм. Установлено, что электропроводность определяется содержанием в пленках перхлората лития и составляет ~10 Ом•см<sup>2</sup>.

Другим способом получения высокоэффективного электрода является пропитка электрода для аккумулятора с твердым полимерным электролитом. Твердый мономер сначала растворяют в органическом растворителе, после чего в раствор вводят сшивающий агент, способный перевести электролит в высокомолекулярное состояние. Раствором с введенным сшивающим агентом пропитывают пористый электрод на основе графита, после чего удаляют органический растворитель (например, при нагреве). По мере удаления растворителя идет сшивающая реакция полимеризации электрода. Процесс повторяют определенное число раз до тех пор, пока поры электрода не заполнятся проводящим твердым высокомолекулярным электролитом.

Используются также модифицированные платиновые и графитовые электроды, покрытые тонкими пленками гексацианоферратов переходных металлов. Интерес к пленкам гексацианоферрата кобальта обусловлен тем, что для них характерна зависимость электрохимических свойств от природы катиона фонового электролита, отличающаяся от зависимости для других родственных соединений. Получены пленки из растворов

гексацианоферрата (111) калия и соли кобальта (11) на фоне соли калия или натрия. Показано, что электрохимические свойства пленок ГК, полученных на платиновом или графитовом электродах, зависят от условий синтеза, природы и концентрации фонового электролита, условий поляризации и предшествующей обработки электрода. Наличие вакансий в кристаллической структуре пленок ГК может оказывать существенное влияние на потенциалы электрохимических процессов, протекающих с участием ионов железа.

### 3.2. Электроды для литиевых источников тока на полимерной основе

Со второй половины 80-х годов широко ведутся работы по использованию проводящих полимерных соединений (полиацетилена —  $(-\text{CH}_2=\text{CH}_2-)_n$ ; полипиррола —  $(-\text{C}_4\text{H}_3\text{NH}-)_n$ ; полианилина —  $[-(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{N}-]_n$ ; полипропилена  $[-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-)_n$ , в качестве материала для положительного электрода в литиевых источниках тока. Эти полимеры в состоянии обратимо интеркалировать анионы в области потенциалов на 2-3 В положительнее потенциала литиевого электрода. При некоторой минимальной степени интеркаляции они приобретают достаточную электронную проводимость, чтобы служить электродным материалом.

Получен композитный слоистый электрод химической полимеризацией ацетилена на алюминиевой фольге марки АН-4, с использованием модифицированных катализаторов полимеризации, содержащих в качестве восстановителя полиизобутиралоумоксан с молекулярной массой 900, который хорошо циклируется в интервале от 2 до 0 В (относительно литиевого электрода) в растворах  $\text{LiClO}_4$  и  $\text{LiBF}_4$  в пропиленкарбонате. Полиацетиленовая пленка выполняет роль ионопроводящей мембраны (твердого электролита) для ионов лития с образованием  $\beta$ -фазы  $\text{Li}_x\text{Al}$  — сплава на алюминиевой подложке, что позволяет значительно увеличить емкость электрода.

Показано, что композиционные электроды  $\text{LiAl}$  (полипропилен, ПП),  $\text{LiPb}$  (полипарафенилен, ППФ) и  $\text{Na}_{3,4}\text{Pb}$  (ППФ) имеют высокую разрядную емкость, высокую механическую прочность и циклируемость. Циклирование обеспечивает возрастание ионной и электронной проводимости полимерной пленки, а также ее механической прочности и стабильности.

Предложена электропроводящая полимерная композиция из 100 частей полиэтиленоксида, 10-100 частей проводящего наполнителя (электропроводящая сажа, графит и другие наполнители), 0,5-5 частей сшивающего агента (органические перекиси), 0,5-5 частей ингибитора

(соединения на основе фенола), 1-10 частей ПАВ (нафталисульфат натрия и т.д.) и не менее 50 частей вещества, улучшающего температурные характеристики композиции. Сшивают композицию в атмосфере инертного газа, в вакууме или при нагревании.

Методом электрополимеризации пиррола, растворенного в пропиленкарбонате, содержащем суспензию  $\text{MnO}_2$ , получены пленки, толщиной 1,2 мкм, из материала, содержащего полипиррол (ППИ) и  $\text{MnO}_2$ , работающие в качестве интеркалируемого катода литиевого аккумулятора. Показано, что процессам восстановления ППИ (деинтеркаляции анионов) и  $\text{MnO}_2$  (интеркаляции лития) соответствует на разрядной кривой единое плато. В ходе циклирования ППИ выполняет роль электропроводной матрицы для  $\text{MnO}_2$ . Хотя степень использования  $\text{MnO}_2$  в пленке относительно невелика (23 и 57% для  $\text{MnO}_2$  и  $\text{Li}_x\text{MnO}_2$ ), композиция, полученная в оптимальных условиях, обеспечивает удельную энергию в 1,5 раза больше, чем у  $\text{MnO}_2$  – пленки, несмотря на 100% использования последней.

Электрохимическое модифицирование стеклоуглеродных электродов полипиррольной пленкой, содержащей  $\text{PbO}_2$ , путем выдерживания стеклоуглерода в растворе, содержащем 1 моль/л  $\text{KNO}_3$  и 2 моль/л  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  при потенциале 1,1 В в течение 10 мин с последующим добавлением 25 моль/л пиррола и выдерживанием электрода при +0,8В в течение 2–3 минут, позволило установить, что при допировании полипиррола путем электрополимеризации редокс-потенциал пленки зависит от концентрации соли в электролите; толщина пленки не оказывает влияние на сопротивление переноса заряда, в то время как между предельной низкочастотной емкостью пленки и зарядом, идущим на ее образование, существует линейная зависимость.

Известны и другие способы получения электропроводящих полимерных композиций на основе пиррола:

- композицию получают дроблением (предположительно при 100°C) смеси (ч.) 0,001-1 (0,05-1) 5-членного гетероциклического соединения [пиррол, N-алкилпиррол], 100 неорганического соединения ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , тальк), с частицами среднего диаметра 0,001-100 мкм, и окислителя ( $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$ ) и диспергированием получаемой смеси в полимере (ПЭ, ПП, ПС), как после удаления, так и без удаления его избытка.

- раствор окислителя (например,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ , бензохинон) смешивают с 5-членным гетероциклическим соединением [пиррол, тιοфен, фуран] в количестве 0,1 – 100 Моля на 1 Моль окислителя. Отделяют нерастворимую часть и полученным раствором обрабатывают порошок неорганического соединения (оксид металла, соль угольной кислоты).

Электроды на основе сополимеров анилина с p-аминофенолом, полученные путем электросинтеза, обладают потенциальной сенсорной

функцией на фенол в водных средах (фосфатный буфер pH =7) с пределом обнаружения  $2 \cdot 10^{-5}$ . Установлена корреляция между величинами коэффициентов в электродной емкости такого сенсора по отношению к фенолу и значениями потенциальных пиков необратимого окисления фенолов, определяемых из потенциодинамических кривых.

Методом эталонной порометрии установлена пористая структура полианилина, синтезированного химически и электрохимически (на платине и углеродистых тканях). В воде и водных растворах наблюдается существенное набухание полианилина, сопровождаемое увеличением удельной поверхности; структура полианилина изменяется при допировании.

Предложен также макет аккумулятора системы литий/полианилин с полимерным электродом. Для получения полианилина используют электролизер сепараторного типа, в качестве анода и катода графитовые пластины. Полианилин осаждают в гальваностатических условиях из растворов  $\text{HClO}_4$ , содержащих анилин. Порошок полианилина смешивают с 10% порошка графита и 3% полиэтиленоксида.

Исследование методом циклической вольтамперометрии полимерных пленок, полученных электрохимически иницируемой полимеризацией N,N-диметил - и N,N-диэтиланилина на поверхности стеклоуглеродного электрода, в 0,05 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , позволило установить, что пленки способны концентрировать и удерживать в себе многозарядные анионы. Значения формальных коэффициентов диффузии заряда в пленках составили  $2,8 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$  и  $2,7 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$  соответственно. Отмечено наличие заметной собственной электроактивности пленок.

Предложена макроскопическая модель зарядно-разрядных процессов на электроде из проводящего полимера (в частности, из полианилина), учитывающая кинетику зарядно-разрядной реакции на межфазной границе полиакрилонитрил / раствор электролита, диффузию противоиона в фазе полимера, омические потери энергии в пористом слое, зарядку межфазной поверхности, пористую структуру электрода.

На примере полианилиновых электродов, полученных электрохимической полимеризацией 0,1 М анилина в 1,0 М водных  $\text{HCl}$  и  $\text{NaCl}$ , а также в 1,0 М растворе  $\text{NaClO}_4$  в  $\text{CH}_3\text{CN}$  в потенциостатическом режиме (при 0,6; 0,9; 1,2 В относительно  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ) или в режиме циклирования потенциала (между  $-0,2 \dots 0,8$  В;  $-0,2 \dots 1,1$  В относительно  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ), установлено, что в условиях электрополимеризации, обеспечивающих максимальную плотность полимерной пленки, происходит значительное увеличение их селективности по отношению к анилину.

Изготовление композиционных электродов на основе микропористого полипропилена позволило решить проблему отслаивания тонкого металлического лития от инертной подложки в процессе циклирования.

Использован также метод полимеризационного наполнения, когда углеродонаполненная композиция получается в процессе синтеза полимера. Еще до процесса полимеризации на поверхность углеродных частиц наносится катализатор, то есть углерод является носителем катализатора. Для такой композиции характерно равномерное распределение наполнителя. Полученная таким способом композиция на основе полиэтилена и сополимеров этилена имеет высокие механические показатели и электрическую проводимость  $\gamma \approx 10^{-3}$  См/м.

Для электрода на основе проводящего полимера проведен расчет температурного коэффициента потенциала (термоэлектрохимического импеданса) в широком диапазоне частот изменения температуры электрода относительно глубины раствора. Полученные частотные спектры зависят от распределения потенциала между двумя межфазными границами металл/ полимер и полимер/раствор, а также от условий теплопроводности в полимерной пленке и в растворе.

В качестве электродов используются также углеродные волокнистые материалы (УВМ), которые имеют малый диаметр волокна (6-15 мкм) и обладают внутренней пористостью, такие электроды обладают высокой реакционной способностью в различных электрохимических процессах. Исследована возможность применения электролиза для модификации электродных свойств углеродных волокнистых материалов. Показано, что катодная и анодная поляризация УВМ в растворах кислот и щелочей изменяет состояние поверхности УВМ, что выражается в изменении стационарного электродного потенциала. Это позволяет создавать электроды с изменяющейся по толщине электрода электропроводностью, а также неизоэлектропроводные трехмерные электроды с жесткой матрицей.

### **3.3. Литий-ионные аккумуляторы пленочной конструкции**

Проведены испытания макетов аккумуляторов электрохимической системы  $\text{Li}/\text{TiS}_2$  с использованием электролита – комплексной соли полибис (метоксиэтоксид) фосфазола и полиэтиленоксида. Электролит допирован  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  или  $\text{LiClO}_4$ . Пленку электролита отливали из раствора комплексной соли в ацетонитриле и сушили под вакуумом при температуре  $100^\circ\text{C}$ . Удельная электропроводность полученного таким образом электролита равна: при  $20^\circ\text{C}$  –  $0,2-0,3 \mu \text{Cm/m}$ , при  $100^\circ\text{C}$  –  $50-80 \mu \text{Cm/m}$ . Коэффициент использования  $\text{TiS}_2$ -электрода при циклировании составил 60%. При циклировании отмечено постепенное снижение емкости.

В качестве основных компонентов твердого полимерного электролита в  $\text{Li}/\text{V}_9\text{Mo}_6\text{O}_{40}$ -аккумуляторах были взяты одна из солей лития ( $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiClO}_4$  или  $\text{LiAlCu}$ ), поливинилхлорид и, в небольших

количествах, пропиленкарбонат. Пленку получали следующим образом: поливинилхлорид, растворенный в тетрагидрофуране, и соль лития, растворенная в пропиленкарбонате, смешивались в необходимых соотношениях. Полученная смесь наносилась на поверхность стеклянной пластины, на которой после выпаривания образовывалась пленка. Удельная электропроводность такой пленки возрастала с увеличением содержания пропиленкарбоната.

В аккумуляторах системы  $\text{Li}/\text{V}_6\text{O}_9$  в качестве электролита предложен новый матричный полимер – полиуретанмочевина (ПУМ),  $(-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-)_n$ . Установлено, что аккумулятор  $\text{Li}/\text{ПУМ}-\text{LiClO}_4/\text{V}_6\text{O}_{13}$  обладает рядом преимуществ перед аккумулятором  $\text{Li}/\text{ПЭО}-\text{LiCF}_3\text{SO}_3/\text{V}_6\text{O}_{13}$  – меньше рабочая температура, выше температура плавления, лучше механическая прочность пленки, стабильнее структура катода.

Добавление в процессе синтеза полифинилен-винилена (ПФВ), из водных растворов его мономера, связующего из числа электроинертных полимеров (типа полиэтиленоксида) позволяет получить полимерный материал, обладающий более высокими характеристиками циклирования, чем ПФВ без связующего. Толстые пленки нового полимера могут выдерживать глубокое и быстрое циклирование в органическом электролите на основе раствора литиевой соли в пропиленкарбонате.

Исследованы также новые полимерные матрицы на основе полиметилметакрилата и полиметилсилоксана, боковые цепи которых содержат олигоэтиленоксидные группы. Проведенные исследования поляризационных кривых, температурных зависимостей, проводимости позволили сделать вывод о перспективности использования таких полимерных матриц в роли электролитов в литиевых ХИТ.

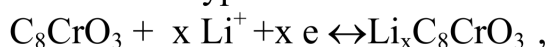
Методом импедансной Фурье-спектроскопии исследовано электрохимическое поведение системы литиевый электрод - полимерный электролит, на основе 4%-ного раствора перхлората лития в сетчатом полиэфире-полидиметакрилате полиэтиленгликоля, с длиной полиэфирной цепи 30-40 этиленоксидных звеньев [70]. Показано, что поведение пассивирующей пленки в анодном и катодном процессах не симметрично. Полимеризация системы постоянным током приводит к снижению сопротивления границы электрод/электролит, одной из возможных причин которого является обогащение пассивирующей пленки носителями заряда.

Сравнение электрохимических характеристик аккумулятора  $\text{Li}/\text{ПУМ}/\text{V}_6\text{O}_{13}$  при использовании нового матричного электролита на основе полиуретанмочевины (ПУМ) с добавлением  $\text{LiClO}_4$ , с аккумулятором (ПУМ -  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3/\text{V}_6\text{O}_{13}$ ) показало преимущество первого по следующим параметрам: выше температура плавления, меньше рабочая температура, лучше механическая прочность пленки, стабильнее структура катода и т.д.

Возможно использование и других координационных полимеров как материалов для положительных электродов литиевых источников тока

### 3.4. Пленочный литиевый аккумулятор на основе вторичного ацетата целлюлозы

Композиции на основе вторичного ацетата целлюлозы обеспечивают обратимый перенос ионов лития от пленочного анода к пленочному катоду, содержащему в качестве электрохимически активного вещества соединение внедрения графита  $C_8CrO_3$ , которое взаимодействует с ионами лития по уравнению:



На пленочном аноде литий накапливается в алюминиевой матрице и участвует в обратимой реакции:



которая сопровождается образованием твердого раствора  $\alpha$  - LiAl или интерметаллического соединения  $\beta$ -LiAl,

Использование указанной системы:



в пленочном исполнении позволяет реализовать литиевый микроаккумулятор различной толщины и любых размеров.

Установлено, что электронная составляющая  $\sigma_e$  электропроводности пленочного полимерного электролита LiI (ДАЦ) при содержании LiI от 5 до 80% составляет  $(5,3 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$  См/см и возрастает на порядок для 90% LiI.

Ионная составляющая сопротивления LiI (ДАЦ)  $R_3 = 12,9 \pm 0,4$  Ом для LiI 30 ÷ 70% и снижается как при увеличении содержания LiI до 75-80% ( $R_3 = 7,2 \div 7,7$  Ом), так и при уменьшении до 20% и ниже ( $R_3 = 10,9$  Ом). Емкость двойного слоя  $C_{дв}$  очень мала и лежит в пределах  $(0,22 \div 0,08) \cdot 10^{-7}$  Ф/см<sup>2</sup>. Константа Варбурга  $A = (6,69 \div 0,09) \cdot 10^3$  Ом  $\cdot$  см<sup>2</sup>  $\cdot$  с<sup>-1/2</sup> сопротивление переноса заряда  $\theta = (6,1 \pm 0,5)$  Ом.

Показано, что как  $\sigma_e$ , так и  $\sigma_{и}$  составляющие электропроводности пленочных  $C_8CrO_3$  (ДАЦ) электродов возрастают от  $\sigma_e = 0,23 \cdot 10^{-5}$ ,  $\sigma_{и} = 0,47 \cdot 10^{-5}$  для 5%  $C_8CrO_3$  до  $\sigma_e = 1,75 \cdot 10^{-5}$ ,  $\sigma_{и} = 8,3 \cdot 10^{-5}$  См/см для 90%  $C_8CrO_3$ .

Найдено, что химическая предобработка поверхности контакта спиртом, ацетоном, уксусной кислотой или щелочью не сказывается на величине  $\sigma$ . Зависимость  $\sigma$  от температуры термообработки имеет периодический характер и характеризуется максимумом в области 40 ÷ 60<sup>0</sup>С.



Обнаружено, что максимум электропроводности  $\text{C}_8\text{CrO}_3$  (ДАЦ) пленок с добавкой сажи  $30 \div 70\%$  смещается в область более высоких  $\sigma$  при уменьшении соотношения  $\text{C}_8\text{CrO}_3:\text{C}$ , оставаясь в пределах  $(7 \div 10) \cdot 10^{-3}$  См/см благодаря формированию структуры с минимальной гетерогенностью и максимально развитой системой токопроводящих путей.

Показано, что литизация  $\text{C}_8\text{CrO}_3$  электрода протекает по двумерному механизму путем послойного наращивания фазы  $\text{Li}_x\text{C}_8\text{CrO}_3$ .

Обнаружено, что параллельно с основным процессом протекает процесс пассивации. Изучение  $i, E$  кривой в области потенциалов пассивного состояния позволило объяснить влияние пассивирующего слоя на электрохимическое поведение системы  $\text{C}_8\text{CrO}_3$  (ДАЦ) /  $\text{LiI}$  (ДАЦ) в рамках модели ионных инжекционных токов, ограниченных пространственным зарядом.

Проведены макетные испытания системы  $\text{Li Al} / \text{LiI}(\text{ДАЦ}) / \text{C}_8\text{CrO}_3(80\% \text{ ДАЦ})$ , которые показали, что удельные характеристики макета ЛИТ сопоставимы с литературными данными.

### 3.5. Математическое моделирование электрохимических процессов

Последние несколько лет активно изучается возможность математического моделирования процессов, происходящих в химических источниках тока. Например, разработана математическая модель химического источника тока системы литий / полипиррол, которая хорошо описывает полученные результаты.

Используя уравнения переноса, уравнения сохранения массы и заряда, а также приближения Нернста-Планка, удалось описать процессы переноса и термодинамику реакций в литиевых источниках тока с твердым электролитом и предсказать:

- вклад в диффузионный импеданс источника тока, который происходит от диффузионного потенциала, соответствующего градиента концентрации в ХИТ, даже в тех случаях, когда скорость переноса электронов высока;

- влияние медленной химической реакции, приводящей в импедансном анализе к возникновению графика в виде дуги. Возникновение дуги от чистой диффузии предсказывается при более низких температурах.

Однако создателям этой математической модели не удалось решить ряд проблем, связанных с невозможностью выдерживания в реальном эксперименте столь жестких условий, какие они заложили в эту модель. И, как следствие, возникли сложности с сопоставлением результатов математической модели с практическими исследованиями..

Несколько лучше обстоит дело с математической моделью аккумулятора системы литий-дисульфид железа. Она достаточно хорошо

описывает характеристики системы в большинстве температурных диапазонов.

Интересным кажется исследование термодинамики твердых электролитов пленочного типа на основе вторичного ацетата целлюлозы с помощью математического моделирования, тем более, что периодичность гидроксильных и ацетильных групп дает возможность применения стандартных математических моделей для их описания.

Важной проблемой при разработке литиевых аккумуляторов является образование на межфазной границе литиевый электрод-электролит структур типа дендритов и снижение эффективности работы литиевого электрода и соответственно аккумулятора в целом. Одним из перспективных направлений в теории и технологии литиевого аккумулятора является исследование возможности использования в качестве анода литиевого аккумулятора соединений лития с углеродом  $\text{Li}_x\text{C}_6$ . Это позволит отказаться от использования металлического лития или его сплавов при создании литиевых аккумуляторов и, таким образом, отказаться от поисков решения проблемы дендритообразования на границе литий / раствор электролита и увеличения объема электрода при внедрении лития в сплавы  $\text{LiAl}$ . В процессе заряда – разряда ионы лития переносятся с одного электрода на другой без изменения валентности, т.е. реализуется литий-ионная электрохимическая система. Потенциал  $\text{Li}_x\text{C}_6$ -электрода близок к потенциалу металлического лития, что позволяет получить высокое напряжение разомкнутой цепи, а также высокие значения удельной емкости и энергии, повысить интенсивность циклирования, снизить взрыво- и пожароопасность.

Показано, что наиболее вероятна интеркаляция - деинтеркаляция лития в структуре карбонизированных волокна и ткани в области потенциалов  $-3,1 \div -3,25$  В. Эффективность процессов катодного внедрения и анодного растворения лития на  $\text{Li}_x\text{C}_6$  электроде, его диффузионно-кинетические параметры зависят от природы углеродного материала.

Одним из радикальных решений многих проблем литиевых аккумуляторов является использование в литиевых аккумуляторах полимерных электролитов с растворенной в них солью лития. Однако возникает существенная проблема выбора полимера.

При работе литиевых источников тока большую роль играют различные электрокаталитические процессы на электродах. Они оказывают влияние как на собственно процессы токообразования, так и на многочисленные побочные процессы, в частности, на процессы саморазряда. В настоящее время большинство электрокаталитических процессов и в первичных, и во вторичных литиевых источниках тока изучены явно недостаточно, скорее только определены основные проблемы. Решение этих проблем

позволит существенно улучшить характеристики литиевых источников тока.

## Вопросы к модулю 2

### *Электрохимические методы анализа. Использование полимеров в электрохимии*

1. Химические источники тока. Гальванические элементы и аккумуляторы.
2. Электродные потенциалы. Зависимость электродных потенциалов от природы вещества, концентрации электролита и температуры. Уравнение Нернста.
3. Измерение стандартных электродных потенциалов. Водородный электрод
4. Таблица стандартных электродных потенциалов. Окислительно-восстановительная пара. Наиболее сильные окислители и восстановители.
5. Направление окислительно-восстановительных процессов.
6. Обратимость электрохимической реакции. Константа равновесия.
7. Наиболее распространенные гальванические элементы и аккумуляторы
8. Литий – ионные аккумуляторы пленочной конструкции
9. Электролиты и электроды на основе полимеров.
10. Пленочный литиевый аккумулятор на основе вторичного ацетата целлюлозы.
11. Оптимизация и математическое моделирование электрохимических процессов

## ЛИТЕРАТУРА

- 1 Васильев В.П. Аналитическая химия: в 2 т. / В.П.Васильев. М.: Высшая школа, 2003. Т. 2. 382 с
- 2.Золотов Ю.А.Основы аналитической химии:в 2 т. / Ю.А.Золотов. М.: Высшая школа, 2004. Т. 2.. 563 с.
- 3.Коровин Н.В. Новые химические источники тока./ Н.В. Коровин. М.: Энергия, 1978. 194 с.
- 4.Багоцкий В.С. Химические источники тока / В.С. Багоцкий, А.М. Скундин. М.:Энергоиздат, 1981. 360с.
- 5..Ольшанская Л.Н. Литиевые источники тока./ Л.Н. Ольшанская. Саратов.: СГТУ, 1999. 60с.
- 6..Сербиновский М.Ю. Литиевые источники тока: конструкция, электроды, материалы, способы изготовления и устройства для изготовления электродов./ М.Ю. Сербиновский. Ростов на Дону.: РГУ, 2001. 155 с.
- 7.Кедринский И.А.. Литиевые источники тока./ И.А.Кедринский, В.Е.Дмитренко, И.И.Грудянов. М.: Энергоатомиздат, 1992. 240с.
- 8...Багоцкий В.С. Проблемы в области литиевых источников тока./ В.С.Багоцкий, А.М. Скундин. // Электрохимия, 1995.-Т.31. № 4. С.342-349.
- 9.Скундин А.М. Современное состояние и перспективы развития исследований литиевых аккумуляторов. / А.М. Скундин, О.Н.Ефимов, О.В Ярмоленко. // Успехи химии, 2002.Т.71. № 4. С.378-398.
- 10.Рабочее совещание по электрохимии электропроводящих полимерных пленок.// Электрохимия, 2001. Т.37. № 6. С.763-764.
- 11..Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. 4-е изд. перераб. и доп. / Л.И. Антропов. М.: Высшая школа, 1984. 519с.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение .....	3
1. Устройство и принцип работы химических источников тока.....	4
1.1. Окислительно- восстановительные потенциалы.....	4
1.2. Направление реакций окисления восстановления.....	8
1.3. Равновесие при окислительно-восстановительных процессах... ..	11
2. Наиболее распространенные гальванические элементы и аккумуляторы... ..	12
2.1. Элемент Якоби- Даниэля.....	12
2.2. Марганцово-цинковый элемент .....	14
2.3. Воздушно-цинковый элемент.....	15
2.4. Кадмиево-никелевые и железо-никелевые аккумуляторы.....	15
2.5. Серебряно-цинковые аккумуляторы.....	15
2.6. Свинцовые аккумуляторы.....	16
2.7. Литиевые аккумуляторы.....	17
3. Литий-ионные аккумуляторы пленочной конструкции.....	19
3.1. Пленочные электролиты для литиевых аккумуляторов на полимерной основе.....	19
3.1.1. Твердые электролиты состава полимер - соль лития.....	20
3.1.2. Пластифицированные полимерные электролиты.....	25
3.1.3. Способы оптимизации свойств электролитов.....	28
3.2. Электроды для литиевых источников тока на полимерной основе..	30
3.3. Литий- ионные аккумуляторы пленочной конструкции.....	34
3.4. Пленочные литиевые аккумуляторы на основе вторичного ацетата целлюлозы.....	36
3.5. Математическое моделирование электрохимических процессов .....	37
Литература.....	40

## Список использованных сокращений

1. ХИТ - химические источники тока
2. ЛИТ – литиевые источники тока
3. ЛА - литиевый аккумулятор
4. ПК - пропиленкарбонат
5. ЭК - этиленкарбонат
6. ДМЭ –диметоксиэтан
- 7.. ДМФ- диметилформамид
8. БЛ - бутиролактон
- 9.. ССГ – слоистые соединения графита
10. ПЭ – полимерные электролиты
11. ПЭО- полиэтиленоксид
12. ПЭ – твердые полимерные электролиты
13. ПЭФ полиэфиры
14. ПЭГ – полиэтиленгликоль
15. МЭЭФ-метоксиэтоксиэтокси-полифосфазен
16. ПДМ – полидиметакрилат
17. ПГЭ – полимерные гель-электролиты
18. ПАН – полиакрилонитрил
19. ПВХ – поливинилхлорид
20. ПВДФ-поливинилиденфторид
21. ГФП- гексафторпропилен
22. ПММА- полиметилиетакрилат
23. ВАЦ- вторичный ацетат целлюлозы
- 24.ПЭГДМЭ- полиэтиленгликольдиметиловый эфир
- 25.ПП- полипропилен
- 26.ППФ- полипарафенилен
- 27.УВМ – углеродные волокнистые материалы
- 28.ПУМ- полиуретанмочевина
- 29.ППИ- полипиррол

## Учебное пособие

ПОПОВА Светлана Степановна  
ДЕНИСОВ Алексей Владимирович  
ДЕНИСОВА Галина Петровна

ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА.  
ЛИТИЙ-ИОННЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ  
ПЛЕНОЧНОЙ КОНСТРУКЦИИ

## Учебное пособие

по физико-химическим методам анализа, общей и неорганической химии, электрохимии и электрохимической технологии

Редактор Н.Н.Крылова

